



⑩ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 25 462 A 1**

⑪ Aktenzeichen: 198 25 462.8
⑫ Anmeldetag: 8. 6. 98
⑬ Offenlegungstag: 9. 12. 99

⑭ Int. Cl.⁶:
B 01 F 17/00
B 01 F 17/34
B 01 F 17/56
A 61 K 7/075
A 61 K 7/48
C 07 H 15/04
C 07 C 59/01
C 07 C 69/66

DE 198 25 462 A 1

⑮ Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑯ Erfinder:
Ansmann, Achim, Dr., 40699 Erkrath, DE; Brüning,
Stefan, Dr., 40597 Düsseldorf, DE; Kawa, Rolf, 40789
Monheim, DE; Strauß, Gabriele, 40589 Düsseldorf,
DE

⑰ Entgegenhaltungen:
DE 44 20 516 C2

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ⑱ Emulgatoren
⑲ Vorgeschlagen werden Emulgatoren, enthaltend
(a) Polycopoly-12-hydroxystearate und
(b) Metallseifen von Hydroxycarbonsäuren.

DE 198 25 462 A 1

DE 198 25 462 A 1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

- 5 Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der kosmetischen Emulsionen und betrifft Emulgatoren, die Emulsionen eine erhöhte Viskosität und verbesserte Stabilität verleihen.

Stand der Technik

- 10 Polyglycerinpoly-12-hydroxystearate stellen bekannte Emulgatoren für die Herstellung von W/O- bzw. O/W-Emulsionen dar. Die Stoffe werden beispielsweise in den deutschen Offenlegungsschriften DE-A1 44 20 516 und DE-A1 195 33 539 (Henkel) beschrieben. Zur Verbesserung der Emulsionseigenschaften, insbesondere der Viskosität und der Lagerbeständigkeit, werden Emulgatoren gewöhnlich zusammen mit Metallseifen vom Typ des Magnesium-, Aluminium- oder Zinkstearats eingesetzt. Es hat sich jedoch gezeigt, daß Mischungen von Polyolpoly-12-hydroxystearat und beispielsweise Zinkstearat zu Emulsionen führt, deren Viskosität für eine Reihe von Anwendungen nicht hoch genug ist und die sich bei Lagerung im Bereich von 40 bis 45°C nach einiger Zeit entmischen. Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat daher darin bestanden, Emulgatoren zur Verfügung zu stellen, die frei von den geschilderten Nachteilen sind.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind Emulgatoren, enthaltend

- 25 (a) Polyolpoly-12-hydroxystearate und
(b) Metallseifen von Hydroxycarbonsäuren.

- Überraschenderweise wurde gefunden, daß Mischungen von Polyolpoly-12-hydroxystearaten mit Metallseifen von Hydroxycarbonsäuren, insbesondere Mischungen von Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten mit Zinkricinoleat, Emulsionen nicht nur eine höhere Viskosität verleihen, sondern sie auch über den gesamten Temperaturbereich von -5 bis 45°C dauerhaft stabilisieren.

Polyolpoly-12-hydroxystearate

- Bei den Polyolpoly-12-hydroxystearaten handelt es sich um bekannte Stoffe, die beispielsweise unter der Marke Dehymuls® PGPH vertrieben werden. Die Polyolkomponente der Emulgatoren kann sich von Stoffen ableiten, die über mindestens zwei, vorzugsweise 3 bis 12 und insbesondere 3 bis 8 Hydroxylgruppen und 2 bis 12 Kohlenstoffatome verfügen. Typische Beispiele sind:

- Glycerin;
- 40 - Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10, wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Methyolverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbuan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- 45 - Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckerkalkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- 50 - Aminozucker, wie beispielsweise Glucamin.

- Wie schon erwähnt, kommen unter den erfindungsgemäß einzusetzenden Emulgatoren Umsetzungsprodukten auf Basis von Polyglycerin wegen ihrer ausgezeichneten anwendungstechnischen Eigenschaften eine besondere Bedeutung zu. Als besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung von ausgewählten Polyglycerinen erwiesen, die die folgende Homologenverteilung aufweisen (in Klammern angegeben sind die bevorzugten Bereiche):

- Glycerin: 5 bis 35 (15 bis 30) Gew.-%
Diglycerine: 15 bis 40 (20 bis 32) Gew.-%
Triglycerine: 10 bis 35 (15 bis 25) Gew.-%
60 Tetraglycerine: 5 bis 20 (8 bis 15) Gew.-%
Pentaglycerine: 2 bis 10 (3 bis 8) Gew.-%
Oligoglycerine: ad 100 Gew.-%.

Metallseifen

- 65 Bei den Metallseifen handelt es sich vorzugsweise um die Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinksalze der Ricinol- oder 12-Hydroxystearinsäure. Die Salze können alleine oder in beliebigen Mischungen eingesetzt werden. Das Gewichtsverhältnis der beiden Komponenten (a) und (b) kann dabei bezogen auf den Feststoffanteil im Bereich von 20 : 80

bis 80 : 20, vorzugsweise 40 : 60 bis 60 : 40 liegen.

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

Polyolpoly-12-hydroxystearate stellen primär W/O-Emulgatoren dar. Durch Abmischung mit nichtionischen Tensiden vom Typ der Alkyloligoglycoside läßt sich das Emulgierverhalten jedoch nachhaltig beeinflussen, so daß O/W-Emulgatoren resultieren. Mischungen von Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat und Alkylglucosiden sind unter der Marke Emulgin® VL 75 im Handel erhältlich. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung, die vorzugsweise auf die Herstellung von O/W-Emulsionen gerichtet ist, werden daher als drille Komponente (c) Alkyl- und Alkenyloligoglykoside mitverwendet. Diese stellen bekannte nichtionische Tenside dar, die der Formel (I) folgen,



in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Übersichtsarbeit von Biermann et al. in Starch/Stärke 45, 281 (1993), B.Salka in Cosm.Tbil. 108, 89 (1993) sowie J.Kahre et al. in SÖFW-Journal Heft 8, 598 (1995) verwiesen.

Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (I) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte p = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^1 kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglycoside der Kettenlänge C_8 - C_{10} (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C_8 - C_{18} -Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C_{12} -Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglycoside auf Basis technischer $C_{9/11}$ -Oxoalkohole (DP = 1 bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^1 kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cerylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Emcylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglycoside auf Basis von gehärtetem $C_{12/14}$ -Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3. Die Einsatzmenge der Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside beträgt üblicherweise 0,1 bis 10 und vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% – bezogen auf die Zubereitungen. Die Komponenten (a) und (c) können dabei im Gewichtsverhältnis 90 : 10 bis 10 : 90, vorzugsweise 75 : 25 bis 25 : 75 und insbesondere 60 : 40 bis 40 : 60 eingesetzt werden.

Demzufolge können die Emulgatoren, je nachdem, ob sie für die Herstellung von W/O- oder O/W-Emulsionen eingesetzt werden sollen,

- (a) 20 bis 80, vorzugsweise 40 bis 60 Gew.-% Polyolpoly-12-hydroxystearate,
- (b) 80 bis 20, vorzugsweise 40 bis 60 Gew.-% Metallseifen von Hydroxycarbonsäuren und
- (c) 0 bis 30, vorzugsweise 10 bis 20 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

enthalten, mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben auf den Feststoffanteil beziehen und sich zu 100 Gew.-% ergänzen. Die Einsatzmenge der Emulgatoren, die ihrerseits einen nichtwäßrigen Anteil von 30 bis 100 und vorzugsweise 50 bis 70 Gew.-% aufweisen können, kann – bezogen auf die Endformulierungen – 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 und insbesondere 5 bis 8 Gew.-% betragen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Unter Einsatz der erfindungsgemäßen Emulgatoren lassen sich eine Vielzahl von kosmetischen Zubereitungen herstellen, wie beispielsweise Haarschampoos, Haarlotionen, Schaumbäder, Cremes, Lotionen oder Salben. Die Formulierungen können neben den Emulgatoren milde Tenside, Ölkörper, Co-Emulgatoren, Überfettungsmittel, Perlglanzwaxse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Polymere, Siliconverbindungen, biogene Wirkstoffe, Antischuppenmittel, Filmbildner, Konservierungsmittel, Hydrotrope, Solubilisatoren, UV-Lichtschutzfaktoren, Antioxidantien, Insektenrepellentien, Selbstbräuner, Parfümöle, Farbstoffe und dergleichen enthalten.

Typische Beispiele für geeignete milde, d. h. besonders hautverträgliche Tenside sind Fettalkoholpolyglycolethersulfate, Monoglyceridsulfate, Mono- und/oder Dialkylsulfosuccinate, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, Fettsäureglutamate, Ethercarbonsäuren, Alkyloligoglycoside, Fettsäureglucamide, Alkylamidobetaine und/oder Proteinfettsäurekondensate, letztere vorzugsweise auf Basis von Weizenproteinen.

Als Ölkörper kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C_6 - C_{22} -Fettsäuren mit linearen C_6 - C_{22} -Fettalkoholen, Ester von verzweigten

- C₆-C₁₃-Carbonsäuren mit linearen C₆-C₂₂-Fettalkoholen, Ester von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von Hydroxycarbonsäuren mit linearen oder verzweigten C₆-C₂₂-Fettalkoholen, insbesondere Dioctyl Malate, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z. B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C₆-C₁₈-Fettsäuren, flüssige Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C₆-C₁₈-Fettsäuren, Ester von C₆-C₂₂-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, Ester von C₁₈-C₁₂-Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare und verzweigte C₆-C₂₂-Fettalkoholcarbonate, Guerbetcarbonate, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C₆-C₂₂-Alkoholen (z. B. Finsolv® TN), lineare oder verzweigte, symmetrische oder unsymmetrische Dialkylether mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe, Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Silikonöle und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht.

Als Co-Emulgatoren kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

- (1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;
- (2) C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
- (3) Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
- (4) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (5) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (6) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C_{6/22}-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z. B. Sorbit), Alkylglucoside (z. B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucoside (z. B. Cellulose);
- (7) Mono-, Di- und Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate und deren Salze;
- (8) Wollwachsalkohole;
- (9) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- (10) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß DE-PS 11 65 574 und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin oder Polyglycerin sowie
- (11) Polyalkylenglycole.

- Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus DE-PS 20 24 051 als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

- Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminomethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_{8/18}-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminomethylaminopropionat und das C_{12/18}-Acylsarcosin. Neben den ampholytischen kommen auch quartäre Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

- Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

- Als Perlglanzwachse kommen beispielsweise in Frage: Alkylenglycolester, speziell Ethylenglycoldistearat; Fettsäurealkanolamide, speziell Kokosfettsäurediethanolamid; Partialglyceride, speziell Stearinsäuremonoglycerid; Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierte Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, speziell langkettige Ester der Weinsäure; Fettstoffe, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettketone, Fettaldehyde, Fettheftether und Felcarbonate, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen, speziell Lauron und Distearylether; Fettsäuren wie Stearinsäure, Hydroxystearinsäure oder Behensäure, Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen sowie deren Mischungen.

Als Konsistenzgeber kommen in erster Linie Fettalkohole oder Hydroxyfettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride, Fettsäuren oder Hydroxyfettsäuren in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerin poly-12-hydroxystearaten. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethyl-cellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, (z. B. Carbopole® von Goodrich oder Synthalone® von Sigma), Polyacrylamide, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingegengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie z. B. eine quaternierte Hydroxyethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 400® von Amerchol erhältlich ist, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinyl-imidazol Polymere, wie z. B. Luviquat® (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide, wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lamequat®/Grünau), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere, wie z. B. Anidomethicone, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentriamin (Cartaretine®/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyldiallylammiumchlorid (Merquat® 550/Chemviron), Polyaminopolyamide, wie z. B. beschrieben in der FR-A 2252840 sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen, wie z. B. Dibrombutan mit Bisdiäkyllaminen, wie z. B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum, wie z. B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Firma Celanese, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere, wie z. B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Firma Miranol.

Als anionische, zwitterionische, amphotere und nichtionische Polymere kommen beispielsweise Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidonvinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und deren Ester, unvernetzte und mit Polyolen vernetzte Polyacrylsäuren, Acrylamidpropyltrimethylammiumchlorid/Acrylat-Copolymere, Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat/Vinylcaprolactam-Terpolymere sowie gegebenenfalls derivatisierte Celluloseether und Silicone in Frage.

Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor-, glykosid- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Typische Beispiele für Fette sind Glyceride, als Wachse kommen u. a. Bienenwachs, Carnaubawachs, Candelillawachs, Montanwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z. B. Cetylstearylalkohol oder Partialglyceriden in Frage. Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat, Ascorbinsäure, Desoxyribonucleinsäure, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Aminosäuren, Ceramide, Pseudoceramide, essentielle Öle, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen. Als Antischuppenmittel können Climbazol, Octopirox und Zinkpyrithion eingesetzt werden. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon Vinylacetat Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe quaternäre Cellulose Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen. Als Quellmittel für wäßrige Phasen können Montmorillonite, Clay Mineralstoffe, Pemulen sowie alkylmodifizierte Carbopoltypen (Goodrich) dienen. Weitere geeignete Polymere bzw. Quellmittel können der Übersicht von R. Lochhead in Cosm. Toil 108, 95 (1993) entnommen werden.

Unter UV-Lichtschutzfaktoren sind beispielsweise bei Raumtemperatur flüssig oder kristallin vorliegende organische Substanzen (Lichtschutzfilter) zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z. B. Wärme wieder abzugeben. UVB-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Als öllösliche Substanzen sind z. B. zu nennen:

- 3-Benzylidencampher bzw. 3-Benzylidennorcampher und dessen Derivate, z. B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher wie in der EP-B1 0693471 beschrieben;
- 4-Aminobenzoessäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-ethylhexylester, 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-octylester und 4-(Dimethylamino)benzoessäureamylester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäurepropylester, 4-Methoxyzimtsäureisoamylester 2-Cyano-3,3-phenylzimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene);
- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-isopropylbenzylester, Salicylsäurehomomenthylester;
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzalmalonsäure-2-ethylhexylester;
- Triazinderivate, wie z. B. 2,4,6-Triazinylino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin und Octyl Thiazon, wie in der EP-A1 0818450 beschrieben;
- Propan-1,3-dione, wie z. B. 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion;
- Ketotricyclo(5.2.1.0)decan-Derivate, wie in der EP-B1 0694521 beschrieben.

Als wasserlösliche Substanzen kommen in Frage:

- 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolam-

monium- und Glucammoniumsalze;

- Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;

5 - Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers, wie z. B. 4-(2-Oxo-3-borylidenmethyl)benzolsulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-boryliden)sulfonsäure und deren Salze.

Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4'-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 4-tert-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan (Parsol 1789), oder 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion. Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Neben den genannten löslichen Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlösliche Lichtschutzpigmente, nämlich feindisperse Metalloxide bzw. Salze in Frage, wie beispielsweise Titandioxid, Zinkoxid, Eisenoxid, Aluminiumoxid, Ceroxid, Zirkoniumoxid, Silicate (Talk), Bariumsulfat und Zinkstearat. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. Weitere geeignete UV-Lichtschutzfilter sind der Übersicht von P.Finkel in SÖFW-Journal 122, 543 (1996) zu entnehmen.

Neben den beiden vorgenannten Gruppen primärer Lichtschutzstoffe können auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der Antioxidantien eingesetzt werden, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut eindringt. Typische Beispiele hierfür sind Aminosäuren (z. B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z. B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z. B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z. B. α -Carotin, β -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z. B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z. B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, γ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z. B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Butioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen vertäglichen Dosierungen (z. B. μ mol bis μ mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z. B. α -Hydroxyfensäuren, Palmäusäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α -Hydroxysäuren (z. B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z. B. γ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z. B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z. B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoecharzes, Rutinsäure und deren Derivate, α -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretssäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Superoxid-Dismutase, Zink und dessen Derivate (z. B. ZnO, ZnSO₄) Selen und dessen Derivate (z. B. Selen-Methionin), Stäube und deren Derivate (z. B. Stäubenoxid, trans-Stäubenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

40 Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner Hydrotrope, wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, oder Polyole eingesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Typische Beispiele sind

- Glycerin;
- 45 - Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Methyolverbindungen, wie insbesondere Trimethylethan, Trimethylpropan, Trimethylbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- 50 - Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- 55 - Aminosucker, wie beispielsweise Glucamin.

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxylethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure sowie die in Anlage 6, Teil A und B der Kosmetikverordnung aufgeführten weiteren Stoffklassen. Als Insekten-Repellentien kommen N,N-Diethyl-m-toluamid, 1,2-Pentandiol oder Insect repellent 3535 in Frage, als Selbstbräuner eignet sich Dihydroxyacetone.

Als Parfümöle seien genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der

Ester sind z. B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethyl-phenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z. B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z. B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methyl-cedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z. B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblütenöl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labolanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydro-myrcenol, Lilial, Lyrat, Citronellol, Phenylethylalkohol, α -Hexylzimmtaldehyd, Geraniol, Benzylacetone, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylaminylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl, β -Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evermyl, Iraldein gamma, Phenylessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romillat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S. 81-106 zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% – bezogen auf die Mittel – betragen. Die Herstellung der Mittel kann durch übliche Kalt- oder Heißprozesse erfolgen; vorzugsweise arbeitet man nach der Phaseninversionstemperatur-Methode.

Beispiele

ACHIM: Ich nehme an, daß man das auch auf Eumulgin VL75 übertragen kann. Dann müßtest Du aber die Formulierungen 3 und V3 überprüfen und auf O/W umstellen!

Die Viskosität und Lagerstabilität verschiedener Emulsionen wurde im Temperaturbereich von -5 bis +45°C geprüft. Die Viskosität wurde nach der Brookfield-Methode (RVT-Viskosimeter, 10 Upm, Spindel 1) bestimmt, die Stabilität auf einer subjektiven Skala beurteilt. Dabei bedeutet (+++) = stabil und klar, (++) = leichte Trübung und (+) = starke Trübung/beginnende Entmischung. Die Beispiele 1 bis 3 sind erfindungsgemäß, die Beispiele V1 bis V3 dienen zum Vergleich. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Viskosität und Stabilität von Emulsionen

5

Zusammensetzung / Performance	1	2	3	V1	V2	V3
Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate	3,0	3,0	2,0	3,0	3,0	2,0
Coco Glucosides	-	-	1,0	-	-	1,0
10Polyglyceryl-3 Diisostearate	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Zinc Ricinoleate	1,0	-	1,0	-	-	-
15Zinc 12-Hydroxystearate	-	1,0	-	-	-	-
Zinc Stearate	-	-	-	1,0	-	1,0
Magnesium Stearate	-	-	-	-	1,0	-
20Hexyl Laurate	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Dicaprytyl ether	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Cetearyl Isononanoate	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
25Octyldodecanol	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Glycerol 86 %ig	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Magnesium Sulfate	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
30Wasser, Konservierungsmittel	ad 100					
Viskosität [mPas]						
- nach 1 d	5.600	5.600	5.500	4.400	4.200	4.500
35- nach 1 w	6.000	5.800	5.6.00	4.400	4.300	4.500
Stabilität nach 1 w						
- bei 20°C	+++	+++	+++	++	+	++
40- bei -5°C	+++	+++	+++	+++	++	++
- bei 40°C	+++	+++	+++	+	++	++
- bei 45°C	+++	+++	+++	+	++	++

Patentansprüche

1. Emulgatoren, enthaltend
 - (a) Polyolpoly-12-hydroxystearate und
 - (b) Metallseifen von Hydroxycarbonsäuren.
2. Emulgatoren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (a) Polyglycerinpoly-12-hydroxystearate enthalten.
3. Emulgatoren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (a) Polyglycerinpoly-12-hydroxystearate enthalten, deren Polyglycerinkomponente einen Eigenkondensationsgrad im Bereich von 2 bis 10 und die nachstehende Zusammensetzung aufweist:
 - Glycerin: 5 bis 30 Gew.-%
 - Diglycerine 15 bis 40 Gew.-%
 - Triglycerine 10 bis 30 Gew.-%
 - Tetraglycerine 5 bis 20 Gew.-%
 - Pentaglycerine 2 bis 10 Gew.-%
 - Cligoglycerine ad 100 Gew.-%.
4. Emulgatoren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (b) Magnesium-, Aluminium- oder Zinksalze der Ricinol- und/oder 12-Hydroxystearinsäure enthalten.
5. Emulgatoren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (c) weiterhin Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside enthalten.
6. Emulgatoren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel (I) enthalten,

$R^1O-[G]_p$

in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht.

7. Emulgatoren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie

- (a) 20 bis 80 Gew.-% Polyolpoly-12-hydroxystearate,
- (b) 80 bis 20 Gew.-% Metallseifen von Hydroxycarbonsäuren und
- (c) 0 bis 30 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

enthalten, mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben auf den Feststoffanteil beziehen und sich zu 100 Gew.-% ergänzen.

5

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

(19) Federal Republic of Germany -- German Patent and Trademark Office

(12) Offenlegungsschrift

EARLY DISCLOSURE
[Unexamined Patent Application]

(10) Document No.: DE 198 25 462 A1

(51) Intl. Cl.⁶:
B 01 F 17/00
B 01 F 17/34
B 01 F 17/56
A 61 K 7/075
A 61 K 7/48
C 07 H 15/04
C 07 C 59/01
C 07 C 69/66

(21) File No.: 198 25 462.8

(22) Application Date: June 8, 1998

(43) Publication Date of Unexamined
Document on Which No Grant Has
Taken Place: December 9, 1999

(71) Applicant: Henkel KGaA
40589 Düsseldorf, DE

(72) Inventors: Ansmann, Achim, Dr.
40699 Erkrath, DE;

Brüning, Stefan, Dr.
40597 Düsseldorf, DE;

Kawa, Rolf
40789 Monheim, DE;

Strauß, Gabriele
40589 Düsseldorf, DE

(56) List of Prior Art Documents: DE 44 20 516 C2

(54) Title of the Invention:

EMULSIFIERS

(57) Abstract:

The invention relates to emulsifiers that contain

(a) polyolpoly-12-hydroxystearates and

(b) metallic soaps of hydroxycarboxylic acids.

Federal Printing Office 10.99 902 049/570/1 27

SPECIFICATION

SUBJECT OF THE INVENTION

The invention concerns the field of cosmetic emulsions and also concerns emulsifiers that provide emulsions with increased viscosity and improved stability.

STATE OF THE ART

Polyglyceryl poly-12-hydroxystearates are well-known emulsifiers for producing W/O and O/W emulsions. These substances are described, for example, in German Early Disclosures DE 44 20 516 A1 and DE 195 33 539 A1 (Henkel). To improve the emulsion properties, especially the viscosity and storage stability, emulsifiers are usually used together with metallic soaps of the magnesium, aluminum, or zinc stearate type. However, it has been found that mixtures of polyolpoly-12-hydroxystearate and, for example, zinc stearate, result in emulsions whose viscosity is not high enough for a series of applications and which separate after storage for a certain amount of time at temperatures of 42-45°C. Therefore, the objective of the present

invention is to make available emulsifiers that do not have these disadvantages.

DESCRIPTION OF THE INVENTION

The object of the invention is emulsifiers that contain:

- (a) polyolpoly-12-hydroxystearates and
- (b) metallic soaps of hydroxycarboxylic acids.

Surprisingly, it was found that mixtures of polyolpoly-12-hydroxystearate and metallic soaps of hydroxycarboxylic acids, especially mixtures of polyglyceryl poly-12-hydroxystearates and zinc ricinoleate, not only give emulsions a higher viscosity but also provide them with long-term stability over the entire temperature range of -5 to 45°C .

POLYOLPOLY-12-HYDROXYSTEARATES

Polyolpoly-12-hydroxystearates are well-known substances, which are sold, for example, under the trade name Dehymuls[®] PGPH. The polyol component of the emulsifiers can be derived from substances that have at least two, preferably 3-12, and especially 3-8 hydroxyl groups and 2-12 carbon atoms. Typical examples are:

- glycerol;
- alkylene glycols, such as ethylene glycol, diethylene glycol, propylene glycol, butylene glycol, hexylene glycol, and polyethylene glycols with an average molecular weight of 100 to 1,000 daltons;
- methylol compounds, especially trimethylolethane, trimethylolpropane, trimethylolbutane, pentaerythritol and dipentaerythritol;

-- low alkyl glucosides, especially those with 1-8 carbon atoms in the alkyl group, such as methyl- and butyl glucoside;

-- sugar alcohols with 5-12 carbon atoms, such as sorbitol or mannitol;

-- sugars with 5-12 carbon atoms, such as glucose or sucrose; and

-- amino sugars, such as glucamine.

As has already been mentioned, of the emulsifiers that can be used in accordance with the invention, reaction products based on polyglycerol are of special significance due to their outstanding performance properties. The use of selected polyglycerols with the following homologue distribution (the preferred ranges are given in parentheses) has been found to be especially advantageous:

glycerol: 5-35 (15-30) wt.%

diglycerols: 15-40 (20-32) wt.%

triglycerols: 10-35 (15-25) wt.%

tetraglycerols: 5-20 (8-15) wt.%

pentaglycerols: 2-10 (3-8) wt.%

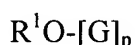
oligoglycerols: to 100 wt.%.

METALLIC SOAPS

Preferred metallic soaps are the magnesium, aluminum, and/or zinc salts of ricinoleic acid or 12-hydroxystearic acid. The salts can be used alone or in any desired mixtures. The ratio by weight of the two components (a) and (b) can be in the range of 20 : 80 to 80 : 20 and is preferably in the range of 40 : 60 to 60 : 40, based on the solids content.

ALKYL AND/OR ALKENYL OLIGOGLYCOSIDES

Polyolpoly-12-hydroxystearates are primarily W/O emulsifiers. However, their emulsifying behavior can be lastingly influenced by mixing them with nonionic surfactants of the alkyl oligoglucoside type, so that O/W emulsifiers are obtained. Mixtures of polyglyceryl poly-12-hydroxystearate and alkyl glucosides are commercially available under the trade name Eumulgin® VL 75. Therefore, in a special embodiment of the invention, which is aimed especially at the production of O/W emulsions, alkyl and alkenyl oligoglycosides are additionally used as a third component (c). These are well-known nonionic surfactants with the following formula (I):



where R^1 stands for an alkyl and/or alkenyl group with 4-22 carbon atoms, G is a sugar group with 5 or 6 carbon atoms, and p is a number from 1 to 10. They can be prepared by suitable methods of preparative organic chemistry, which are described in the extensive literature on this subject, representative examples of which include Biermann et al. in *Starch/Stärke*, 45, 281 (1993), B. Salka in *Cosm. Toil.*, 108, 89 (1993), and J. Kahre et al. in *SÖFW-Journal*, No. 8, 598 (1995).

The alkyl and/or alkenyl oligoglycosides can be derived from aldoses or ketoses with 5 or 6 carbon atoms, preferably glucose. The preferred alkyl and/or alkenyl oligoglycosides are thus alkyl and/or alkenyl oligoglucosides. The index number p in general formula (I) indicates the degree of oligomerization (DP), i.e., the distribution of mono- and oligoglycosides, and stands for a number between 1 and 10. While p in a given compound must always be a whole number and here has values especially of p = 1 to 6, the value of p for a specific alkyl oligoglycoside is an analytically determined numerical value, which is usually a fractional number. The use of alkyl and/or alkenyl oligoglycosides with an average degree of oligomerization p of 1.1 to 3.0 is

preferred. From the standpoint of application technology, alkyl and/or alkenyl oligoglycosides are preferred whose degree of oligomerization is less than 1.7, and preferably between 1.2 and 1.4. The alkyl and/or alkenyl group R^1 can be derived from primary alcohols with 4-11, and preferably 8-10 carbon atoms. Typical examples are butanol, caproic alcohol, caprylic alcohol, capric alcohol, and undecyl alcohol and their technical mixtures, which are obtained, for example, in the hydrogenation of technical fatty acid methyl esters or in the course of the hydrogenation of aldehydes from Roelen's oxosynthesis. Alkyl oligoglucosides of chain length C_8-C_{10} (DP = 1 to 3), which are obtained as first runnings in the separation of technical C_8-C_{18} coconut oil fatty alcohol by distillation and which may contain less than 6 wt.% of C_{12} alcohol as an impurity, and alkyl oligoglucosides based on technical $C_{9/11}$ oxoalcohols (DP = 1 to 3) are preferred. In addition, the alkyl or alkenyl radical R^1 may also be derived from primary alcohols containing 12-22, and preferably 12-14, carbon atoms. Typical examples are lauryl alcohol, myristyl alcohol, cetyl alcohol, palmitoleyl alcohol, stearyl alcohol, isostearyl alcohol, oleyl alcohol, elaidyl alcohol, petroselinyl alcohol, arachyl alcohol, gadoleyl alcohol, behenyl alcohol, erucyl alcohol, brassidyl alcohol, and their technical mixtures, which can be obtained as described above. Alkyl oligoglucosides based on hydrogenated $C_{12/14}$ cocoalcohol with a DP of 1 to 3 are preferred. The amount of alkyl and/or alkenyl oligoglycosides to be used is usually 0.1 to wt.%, and preferably 1-5 wt.%, based on the preparations. The components (a) and (c) can be used in a ratio by weight of 90 : 10 to 10 : 90, preferably 75 : 25 to 25 : 75, and more preferably 60 : 40 to 40 : 60.

Accordingly, the emulsifiers should contain:

- (a) 20-80 wt.%, and preferably 40-60 wt.%, of polyolpoly-12-hydroxystearates,
- (b) 80-20 wt.%, and preferably 40-60 wt.%, of metallic soaps of hydroxycarboxylic

acids, and

(c) 0-30 wt.%, and preferably 10-20 wt.%, of alkyl and/or alkenyl oligoglycosides, depending on whether they are to be used for the production of W/O or O/W emulsions, with the stipulation that the specified quantities are based on the solids content and add up to 100%. The amount of emulsifiers used, which in turn can have a nonaqueous fraction of 30-100 wt.%, and preferably 50-70 wt.%, can be 1-20 wt.%, preferably 2-10 wt.%, and more preferably 5-8 wt.%, based on the final formulations.

COMMERCIAL APPLICATIONS

The emulsifiers in accordance with the invention can be used to produce a large number of cosmetic preparations, such as hair shampoos, hair lotions, bubble baths, creams, lotions, or ointments. In addition to the emulsifiers, the formulations can contain mild surfactants, oils, co-emulsifiers, superfatting agents, pearlescent waxes, consistency factors; thickening agents, polymers, silicone compounds, biogenic active ingredients, antidandruff agents, film formers, preservatives, hydrotropes, solubilizers, UV filters, antioxidants, insect repellents, self-tanning agents, perfume oils, dyes, and the like.

Typical examples of suitable mild surfactants, i.e., surfactants that are especially well tolerated by the skin, are fatty alcohol polyglycol ether sulfates, monoglyceride sulfates, mono- and/or dialkyl sulfosuccinates, fatty acid isethionates, fatty acid sarcosinates, fatty acid taurides, fatty acid glutamates, ether carboxylic acids, alkyl oligoglucosides, fatty acid glucamides, alkyl (ether) phosphates, alkyl amidobetaines, and/or protein fatty acid condensates (preferably based on wheat proteins).

Examples of suitable oils are Guerbet alcohols based on fatty alcohols with 6-18, and

preferably 8-10, carbon atoms; esters of linear C₆₋₂₂ fatty acids with linear C₆₋₂₂ fatty alcohols; esters of branched C₆₋₁₃ carboxylic acids with linear C₆₋₂₂ fatty alcohols; esters of linear C₆₋₂₂ fatty acids with branched alcohols, especially 2-ethylhexyl alcohol; esters of hydroxycarboxylic acids with linear or branched C₆₋₂₂ fatty alcohols, especially dioctyl malates; esters of linear or branched fatty acids with polyhydric alcohols (e.g., propylene glycol, dimer diol, or trimer triol) and/or Guerbet alcohols; triglycerides based on C₆-C₁₀ fatty acid; liquid mono-/di-/triglyceride mixtures based on C₆-C₁₈ fatty acid; esters of C₆-C₂₂ fatty alcohols and/or Guerbet alcohols with aromatic carboxylic acids, especially benzoic acid; esters of C₁₈-C₂₂ dicarboxylic acids with linear or branched alcohols with 1-22 carbon atoms or polyols with 2-10 carbon atoms and 2-6 hydroxyl groups; vegetable oils; branched primary alcohols; substituted cyclohexanes; linear and branched C₆-C₂₂ fatty alcohol carbonates; Guerbet carbonates; esters of benzoic acid with linear and/or branched C₆-C₂₂ alcohols (e.g., Finsolv[®] TN); linear or branched, symmetrical or unsymmetrical dialkyl ethers with 6-22 carbon atoms per alkyl group; ring-opening products of epoxidized fatty acid esters with polyols; silicone oils; and/or aliphatic and/or naphthenic hydrocarbons.

Examples of suitable co-emulsifiers are nonionic surfactants of at least one of the following groups:

(1) addition products of 2-30 moles of ethylene oxide and/or 0-5 moles of propylene oxide with linear fatty alcohols with 8-22 C atoms, with fatty acids with 12-22 C atoms, and with alkyl phenols with 8-15 C atoms in the alkyl group;

(2) C_{12/18} fatty acid monoesters and diesters of addition products of 1-30 moles of ethylene oxide with glycerol;

(3) glycerol monoesters and diesters and sorbitan monoesters and diesters of saturated

and unsaturated fatty acids with 6-22 carbon atoms and their ethylene oxide addition products;

(4) addition products of 15 to 60 moles of ethylene oxide with castor oil and/or hydrogenated castor oil;

(5) addition products of 2 to 15 moles of ethylene oxide with castor oil and/or hydrogenated castor oil;

(6) partial esters based on linear, branched, unsaturated or saturated C₆₋₂₂ fatty acids, ricinoleic acid and 12-hydroxystearic acid and glycerol, polyglycerol, pentaerythritol, dipentaerythritol, sugar alcohols, (e.g., sorbitol), alkyl glucosides (e.g., methyl glucoside, butyl glucoside and lauryl glucoside), and polyglucosides (for example cellulose);

(7) mono-, di-, and trialkyl phosphates and mono-, di-, and/or tri-PEG-alkyl phosphates and their salts;

(8) wool wax alcohols;

(9) polysiloxane/polyalkyl polyether copolymers and corresponding derivatives;

(10) mixed esters of pentaerythritol, fatty acids, citric acid, and fatty alcohol according to German patent DE 11 65 574, and/or mixed esters of fatty acids with 6 to 22 carbon atoms, methyl glucose, and polyols, preferably glycerol or polyglycerol; and

(11) polyalkylene glycols.

The addition products of ethylene oxide and/or propylene oxide with fatty alcohols, fatty acids, alkyl phenols, glycerol monoesters and diesters, sorbitan monoesters and diesters of fatty acids, or castor oil are well-known commercially available products. They are homolog mixtures whose average degree of alkoxylation corresponds to the ratio of the quantity of ethylene oxide and/or propylene oxide and substrate with which the addition reaction is carried out. C_{12/18} fatty acid monoesters and diesters of addition products of ethylene oxide with glycerol are known

from German patent DE 20 24 051 as refatting agents for cosmetic formulations.

Zwitterionic surfactants can also be used as emulsifiers. Zwitterionic surfactants are surface-active compounds which contain at least one quaternary ammonium group and at least one carboxylate and one sulfonate group in the molecule. Zwitterionic surfactants that are especially suitable are the so-called betaines, such as N-alkyl-N,N-dimethyl ammonium glycinate, for example, cocoalkyl dimethyl ammonium glycinate, N-acyl aminopropyl-N,N-dimethyl ammonium glycinate, for example, cocoacyl aminopropyl dimethyl ammonium glycinate, and 2-alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl imidazolines with 8 to 18 carbon atoms in the alkyl or acyl group, and cocoacyl aminoethyl hydroxyethyl carboxymethyl glycinate. The fatty acid amide derivative known under the CTFA name of cocamidopropyl betaine is especially preferred. Ampholytic surfactants are also suitable emulsifiers. Ampholytic surfactants are surface-active compounds which contain, in addition to a C_{8/18} alkyl or acyl group, at least one free amino group and at least one –COOH or –SO₃H group in the molecule and are capable of forming inner salts. Examples of suitable ampholytic surfactants are N-alkyl glycines, N-alkyl propionic acids, N-alkyl aminobutyric acids, N-alkyl iminodipropionic acids, N-hydroxyethyl-N-alkyl amidopropyl glycines, N-alkyl taurines, N-alkyl sarcosines, 2-alkyl aminopropionic acids, and alkyl aminoacetic acids with about 8 to 18 carbon atoms in the alkyl group. Especially preferred ampholytic surfactants are N-cocoalkyl aminopropionate, cocoacyl aminoethyl aminopropionate, and C_{12/18} acyl sarcosine. In addition to ampholytic emulsifiers, quaternary emulsifiers can also be used. Quaternary emulsifiers of the esterquat type are especially preferred, particularly methyl-quaternized di-fatty acid triethanolamine ester salts.

Superfatting agents can be selected from among such substances as lanolin and lecithin, polyethoxylated or acylated lanolin and lecithin derivatives, polyol fatty acid esters,

monoglycerides, and fatty acid alkanolamides. The latter also serving as foam stabilizers.

Examples of suitable pearlescent waxes are alkylene glycol esters, especially ethylene glycol distearate, fatty acid alkanolamides, especially coconut oil fatty acid diethanolamide; partial glycerides, especially stearic acid monoglyceride; esters of possibly hydroxy-substituted polycarboxylic acids with fatty alcohols with 6-22 carbon atoms, especially long-chain esters of tartaric acid; fats, such as fatty alcohols, fatty ketones, fatty aldehydes, fatty ethers, and fatty carbonates, with a total of at least 24 carbon atoms, especially laurone and distearyl ether; fatty acids, such as stearic acid, hydroxystearic acid, or behenic acid; ring-opening products of olefin epoxides with 12-22 carbon atoms with fatty alcohols with 12-22 carbon atoms, and/or polyols with 2-15 carbon atoms and 2-10 hydroxyl groups, and their mixtures.

Suitable consistency factors include especially fatty alcohols or hydroxy fatty alcohols with 12-22, and preferably 16-18, carbon atoms. Partial glycerides, fatty acids, or hydroxy fatty acids can also be used. A combination of these substances with alkyl oligoglucosides and/or fatty acid N-methyl glucamides of the same chain length and/or polyglyceryl poly-12-hydroxystearates is preferred. Examples of suitable thickening agents are polysaccharides, especially xanthan gum, guar-guar, agar-agar, alginates and tyloses, carboxymethyl cellulose and hydroxyethyl cellulose, relatively high-molecular-weight polyethylene glycol monoesters and diesters of fatty acids, polyacrylates (e.g., Carbopol[®] products by Goodrich or Synthalen[®] products by Sigma), polyacrylamides, polyvinyl alcohol and polyvinyl pyrrolidone, surfactants, such as ethoxylated fatty acid glycerides, esters of fatty acids with polyols, such as pentaerythritol or trimethylol propane, fatty alcohol ethoxylates with a narrow homolog distribution or alkyl oligoglucosides, and electrolytes, such as sodium chloride and ammonium chloride.

Examples of suitable cationic polymers are cationic cellulose derivatives, such as a quaternized hydroxyethyl cellulose available from Amerchol under the trade name Polymer JR 400[®], cationic starch, copolymers of diallyl ammonium salts and acrylamides, quaternized vinyl pyrrolidone/vinyl imidazole polymers, such as Luviquat[®] (BASF), condensation products of polyglycols and amines, quaternized collagen polypeptides, such as lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lamequat[®] L, Grunau), quaternized wheat polypeptides, polyethyleneimine, cationic silicone polymers, such as amidomethicones, copolymers of adipic acid and dimethylaminohydroxypropyl diethylenetriamine (Cartaretin[®] products, Sandoz), copolymers of acrylic acid with dimethyl diallyl ammonium chloride (Merquat[®] 550, Chemviron), polyaminopolyamides, e.g., as described in FR 2 252 840 A, and their crosslinked water-soluble polymers, cationic chitin derivatives, such as quaternized chitosan, possibly in microcrystalline distribution, condensation products of dihaloalkyls, e.g., dibromobutane, with bisdialkylamines, for example bis-dimethylamino-1,3-propane, cationic guar gum, such as Jaguar[®] CBS, Jaguar[®] C-17, and Jaguar[®] C-16 from Celanese, quaternized ammonium salt polymers, such as Mirapol[®] A-15, Mirapol[®] AD-1, and Mirapol[®] AZ-1 from Miranol.

Examples of suitable anionic, zwitterionic, amphoteric, and nonionic polymers are vinyl acetate/crotonic acid copolymers, vinyl pyrrolidone/vinyl acrylate copolymers, vinyl acetate/butyl maleate/isobornyl acrylate copolymers, methyl vinylether/maleic anhydride copolymers, and their esters, uncrosslinked and polyol-crosslinked polyacrylic acids, acrylamidopropyl trimethylammonium chloride/acrylate copolymers, octylacrylamide/methyl methacrylate/tert-butylaminoethyl methacrylate/2-hydroxypropyl methacrylate copolymers, polyvinyl pyrrolidone, vinyl pyrrolidone/vinyl acetate copolymers, vinyl pyrrolidone/dimethylaminoethyl methacrylate/vinyl caprolactam terpolymers, and possibly

derivatized cellulose ethers and silicones.

Examples of suitable silicone compounds are dimethyl polysiloxanes, methyl phenyl polysiloxanes, cyclic silicones and amino-modified, fatty acid-modified, alcohol-modified, polyether-modified, epoxy-modified, fluorine-modified, glycoside-modified, and/or alkyl-modified silicone compounds, which can be either liquid or resinous at room temperature. Typical examples of fats are glycerides, and while suitable waxes include beeswax, carnauba wax, candelilla wax, montan wax, paraffin wax, or microwaxes, possibly in combination with hydrophilic waxes, e.g., cetostearyl alcohol or partial glycerides. Biogenic agents are understood to mean, for example, tocopherol, tocopherol acetate, tocopherol palmitate, ascorbic acid, deoxyribonucleic acid, retinol, bisabolol, allantoin, phytantriol, panthenol, AHA acids, amino acids, ceramides, pseudoceramides, essential oils, plant extracts, and vitamin complexes. Suitable antidandruff agents are climbazole, octopirox, and zinc pyrithione. Examples of commonly used film formers are chitosan, microcrystalline chitosan, quaternized chitosan, polyvinyl pyrrolidone, vinyl pyrrolidone/vinyl acetate copolymers, polymers of the acrylic acid series, quaternary cellulose derivatives, collagen, hyaluronic acid and its salts, and similar compounds. Montmorillonites, clay minerals, Pemulen[®] and alkyl-modified Carbopol[®] types (Goodrich) may be used as swelling agents for aqueous phases. Other suitable polymers and swelling agents can be found in the review by R. Lochhead in *Cosm. Toil.*, 108, 95 (1993).

UV filters in the context of the invention are organic substances (sunscreen filters) that are liquid or crystalline at room temperature and are capable of absorbing ultraviolet radiation and of releasing the absorbed energy in the form of longer-wave radiation, e.g., heat. UV-B filters can be oil-soluble or water-soluble. The following are examples of oil-soluble substances:

-- 3-benzylidene camphor and 3-benzylidene norcamphor and their derivatives, e.g., 3-(4-methylbenzylidene) camphor;

-- 4-aminobenzoic acid derivatives, preferably 2-ethylhexyl 4-(dimethylamino) benzoate, 2-octyl 4-(dimethylamino)benzoate, and amyl 4-(dimethylamino)benzoate;

-- esters of cinnamic acid, preferably 2-ethylhexyl 4-methoxycinnamate, propyl 4-methoxycinnamate, isoamyl 4-methoxycinnamate, and 2-ethylhexyl 2-cyano-3-phenylcinnamate (octocrylene);

-- esters of salicylic acid, preferably 2-ethylhexyl salicylate, and 4-isopropylbenzyl salicylate, homomenthyl salicylate;

-- derivatives of benzophenone, preferably 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, 2-hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenone, and 2,2'-dihydroxy-4-methoxybenzophenone;

-- esters of benzalmalonic acid, preferably 2-ethylhexyl 4-methoxybenzalmalonate;

-- triazine derivatives, e.g., 2,4,6-trianilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazine and octyl triazone;

-- propane-1,3-diones, e.g., 1-(4-tert-butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propane-1,3-dione; and

-- ketotricyclo(5.2.1.0)decane derivatives, as described in EP 0 694 521 B1.

The following are examples of water-soluble substances:

-- 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid and its alkali-metal, alkaline-earth metal, ammonium, alkylammonium, alkanolammonium, and glucammonium salts;

-- sulfonic acid derivatives of benzophenones, preferably 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone-5-sulfonic acid and its salts; and

-- sulfonic acid derivatives of 3-benzylidene camphor, e.g., 4-(2-oxo-3-

bornylidenemethyl)benzenesulfonic acid and 2-methyl-5-(2-oxo-3-bornylidene)sulfonic acid and its salts.

Typical UV-A filters are, in particular, derivatives of benzoyl methane, such as 1-(4'-tert-butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propane-1,3-dione [*sic; should be 1-(4-tert-butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propane-1,3-dione -- Tr. Ed.*], 4-tert-butyl-4'-methoxydibenzoyl methane (Parsol[®] 1789), or 1-phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propane-1,3-dione. Naturally, the UV-A and UV-B filters may also be used in mixtures. Besides the soluble substances mentioned, insoluble UV filter pigments, i.e., finely dispersed metal oxides or salts, such as titanium dioxide, zinc oxide, iron oxide, aluminum oxide, cerium oxide, zirconium oxide, silicates (talc), barium sulfate, and zinc stearate, may also be used for this purpose. The particles should have a mean diameter of less than 100 nm, preferably 5-50 nm, and more preferably 15-30 nm. They may be spherical in shape, but ellipsoidal particles or other nonspherical particles may also be used. Other suitable UV filters can be found in the review by P. Finkel in *SÖFW-Journal*, 122, 543 (1996).

Besides the two groups of primary UV filters mentioned above, secondary UV filters of the antioxidant type may also be used, which interfere with the photochemical reaction chain which is initiated when UV radiation penetrates the skin. Typical examples are amino acids (e.g., glycine, histidine, tyrosine, tryptophan) and their derivatives, imidazoles (e.g., urocaninic acid) and their derivatives, peptides, such as D,L-carnosine, D-carnosine, L-carnosine, and their derivatives (e.g., anserine), carotenoids, carotenes (e.g., α -carotene, β -carotene, lycopene) and their derivatives, chlorogenic acid and its derivatives, lipoic acid and its derivatives (e.g., dihydrolipoic acid), aurothioglucose, propylthiouracil, and other thiols (e.g., thioredoxin, glutathione, cysteine, cystine, cystamine and their glucosyl, N-acetyl, methyl, ethyl, propyl,

amyl, butyl, lauryl, palmitoyl, oleyl, γ -linoleyl, cholesteryl and glyceryl esters) and their salts, dilauryl dithiopropionate, distearyl thiodipropionate, thiodipropionic acid and its derivatives (esters, ethers, peptides, lipids, nucleotides, nucleosides, and their salts), and sulfoximine compounds (e.g., buthionine sulfoximines, homocysteine sulfoximine, buthionine sulfones, penta-, hexa-, and heptathionine sulfoximine) in very low, compatible dosages (e.g., μ moles to μ moles/kg); in addition, (metal) chelating agents (e.g., α -hydroxy fatty acids, palmitic acid, phytic acid, lactoferrin), α -hydroxy acids (e.g., citric acid, lactic acid, malic acid), humic acid, bile acid, bile extracts, bilirubin, biliverdin, EDTA, EGTA and its derivatives, unsaturated fatty acids and their derivatives (e.g., γ -linolenic acid, linoleic acid, oleic acid), folic acid and its derivatives, ubiquinone and ubiquinol and their derivatives, vitamin C and its derivatives (e.g., ascorbyl palmitate, Mg ascorbyl phosphate, ascorbyl acetate), tocopherols and their derivatives (e.g., vitamin E acetate), vitamin A and its derivatives (vitamin A palmitate), coniferyl benzoate of gum benzoin, rutinic acid and its derivatives, α -glycosyl rutin, ferulic acid, furfurylidene glucitol, carnosine, butyl hydroxytoluene, butyl hydroxyanisole, nordihydroguaiaic resin acid, nordihydroguaiaic acid, trihydroxybutyrophenone, uric acid and its derivatives, mannose and its derivatives, superoxide dismutase, zinc and its derivatives (e.g., ZnO, ZnSO₄), selenium and its derivatives (e.g., selenium methionine), stilbenes and their derivatives (e.g., stilbene oxide, trans-stilbene oxide), and derivatives of these active substances that are suitable in accordance with the invention (salts, esters, ethers, sugars, nucleotides, nucleosides, peptides, and lipids).

In addition, hydrotropes, such as ethanol, isopropyl alcohol, or polyols, may be used to improve flow behavior. Suitable polyols preferably contain 2-15 carbon atoms and at least two hydroxyl groups. Typical examples are

- glycerol;
- alkylene glycols, such as ethylene glycol, diethylene glycol, propylene glycol, butylene glycol, hexylene glycol, and polyethylene glycols with an average molecular weight of 100 to 1,000 daltons;
- technical oligoglycerol mixtures with a degree of self-condensation of 1.5 to 10, such as technical diglycerol mixtures with a diglycerol content of 40-50% wt.%;
- methylol compounds, especially trimethylol ethane, trimethylol propane, trimethylol butane, pentaerythritol, and dipentaerythritol;
- low-alkyl glucosides, especially those with 1-8 carbon atoms in the alkyl group, such as methyl and butyl glucoside;
- sugar alcohols with 5-12 carbon atoms, such as sorbitol or mannitol,
- sugars with 5-12 carbon atoms, such as glucose or sucrose;
- amino sugars, such as glucamine.

Examples of suitable preservatives are phenoxyethanol, formaldehyde solution, parabens, pentanediol, or sorbic acid, and the other classes of substances listed in Appendix 6, Parts A and B of the Kosmetikverordnung [*Cosmetics Act -- Tr. Ed.*]. Suitable insect repellents are N,N-diethyl-m-toluamide, 1,2-pentanediol, or Insect Repellent 3535. A suitable self-tanning agent is dihydroxyacetone.

Suitable perfume oils are mixtures of natural and synthetic perfumes. Natural perfumes are extracts of blossoms (lily, lavender, rose, jasmine, neroli, ylang-ylang), stems and leaves (geranium, patchouli, petitgrain), fruits (anise, coriander, caraway, juniper), fruit peel (bergamot, lemon, orange), roots (mace, angelica, celery, cardamon, costus, iris, calmus), woods (pine wood, sandalwood, guaiac wood, cedar wood, rosewood), herbs and grasses (tarragon, lemon

grass, sage, thyme), needles and twigs (spruce, fir, pine, dwarf pine), resins and balsams (galbanum, elemi, benzoin, myrrh, olibanum, opoponax). Animal raw materials, for example, from civet and beaver, may also be used. Typical synthetic perfume compounds are products of the following types: esters, ethers, aldehydes, ketones, alcohols, and hydrocarbons. Examples of esters used as synthetic perfumes are benzyl acetate, phenoxyethyl isobutyrate, p-tert-butyl cyclohexylacetate, linalyl acetate, dimethyl benzyl carbinyl acetate, phenylethyl acetate, linalyl benzoate, benzyl formate, ethylmethyl phenyl glycinate, allyl cyclohexyl propionate, styrallyl propionate, and benzyl salicylate. Ethers include, for example, benzyl ethyl ether, and aldehydes include, for example, the linear alkanals with 8-18 carbon atoms, citral, citronellal, citronellyloxyacetaldehyde, cyclamen aldehyde, hydroxycitronellal, lilial, and bourgeonal. Examples of suitable ketones are the ionones, α -isomethylionone and methyl cedryl ketone. Suitable alcohols are anethol, citronellol, eugenol, isoeugenol, geraniol, linalool, phenylethyl alcohol, and terpineol. Suitable hydrocarbons comprise principally the terpenes and balsams. However, it is preferable to use mixtures of different perfume compounds which together produce an agreeable fragrance. Essential oils of relatively low volatility, which are usually used as flavoring components, are suitable as perfume oils, e.g., sage oil, chamomile oil, clove oil, melissa oil, mint oil, cinnamon leaf oil, linden blossom oil, juniper berry oil, vetiver oil, olibanum oil, galbanum oil, labdanum oil, and lavandin oil. The use of the following substances, alone or in mixtures, is preferred: bergamot oil, dihydromyrcenol, lilial, lyral, citronellol, phenylethyl alcohol, α -hexylcinnamaldehyde, geraniol, benzyl acetone, cyclamen aldehyde, linalool, Boisambrene Forte, ambroxan, indole, hedione, sandelice, lemon oil, mandarin oil, orange oil, allylamyl glycolate, cyclovertal, lavandin oil, clary oil, β -damascone, geranium oil, bourbon, cyclohexyl salicylate, Vertofix[®] Coeur, Iso-E-Super[®], Fixolide[®] NP, evernyl, iraldein

gamma, phenylacetic acid, geranyl acetate, benzyl acetate, rose oxide, romillat, irotyl, and floramat.

Dyes that can be used include any substances which are considered suitable and are permitted for cosmetic purposes, such as those which are listed in the publication entitled *Kosmetische Färbemittel* [= *Cosmetic Dyes -- Tr. Ed.*] of the Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft [*Dye Commission of the German Research Society -- Tr. Ed.*], published by Verlag Chemie, Weinheim, 1984, pp. 81-106. These dyes are normally used in concentrations of 0.001 to 0.1 wt.%, based on the total weight of the mixture.

The total content of auxiliaries and additives can be 1-50 wt.%, and preferably 5-40 wt.%, based on the total product. The products can be prepared by customary cold or hot processes; preferably the phase inversion temperature method is used.

EXAMPLES

[Translation Editor's Note: The following strange and cryptic statement may have been made by Achim (the primary author) or may be addressed to Achim (we can't be sure). Since he uses the second person familiar (Du), this statement clearly is not addressed to the reader, but rather must be intended for a colleague in the laboratory. In any event, it does not seem to be an appropriate comment to include in a patent.]

ACHIM: I assume that "it" [*There is no apparent antecedent for "it" -- Tr. Ed.*] can also be transferred to Eumulgin VL 75 [*Eumulgin VL 75 = lauryl glucoside + polyglyceryl-2 dipolyhydroxystearate + glycerol and is made by Cognis. Since lauryl glucoside does not appear in any of the six formulations (1-3, which are prepared in accordance with the invention,*

and V1-V3, which are comparative formulations), it seems likely that Achim is trying to tell us in his own peculiar way that Eumulgin VL 75 was not tested, but that, if it were tested, then, in his opinion, it would probably work pretty well when combined with the Mg, Ca, or Zn salts and other key ingredients. Lauryl glucoside is an example of component (c) (alkyl and/or alkenyl oligoglycosides, which are the subject of Claim 5 and are discussed at the top of p. 3 in connection with a special embodiment related to the production of O/W emulsions). One wonders why Achim just doesn't go ahead and test Eumulgin VL 75. He's probably been working on this formula for many years, and yet he doesn't have time to run one more experiment?! -- Tr. Ed.]. However, you would then have to check formulations 3 and V3 and convert to O/W!

The viscosity and storage stability of various emulsions were tested in the temperature range of -5 to +45°C. The viscosity was determined by the Brookfield method (Brookfield RVT viscometer, 10 rpm, spindle 1), and the stability was rated on the following subjective scale: (+++) = stable and clear, (++) = slight turbidity, and (+) = strong turbidity/incipient separation. Examples 1 to 3 are in accordance with the invention, and Examples V1 to V3 are for the purpose of comparison. The results are compiled in Table 1.

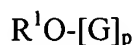
TABLE 1: VISCOSITY AND STABILITY OF EMULSIONS

Composition/Performance	1	2	3	V1	V2	V3
polyglyceryl-2 dipolyhydroxystearates	3.0	3.0	2.0	3.0	3.0	2.0
coco glucosides	—	—	1.0	—	—	1.0
polyglyceryl-3 diisostearates	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
zinc ricinoleates	1.0	—	1.0	—	—	—
zinc 12-hydroxystearates	—	1.0	—	—	—	—
zinc stearates	—	—	—	1.0	—	1.0
magnesium stearates	—	—	—	—	1.0	—
hexyl laurates	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
dicaprylyl ether	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0

cetearyl isononanoates	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
octyldodecanol	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
glycerol 86%	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
magnesium sulfates	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
water, preservatives	enough to make 100					
Viscosity [mPa · s]						
– after 1 day	5,600	5,600	5,500	4,400	4,200	4,500
– after 1 week	6,000	5,800	5,600	4,400	4,300	4,500
Stability after 1 week						
– at 20°C	+++	+++	+++	++	+	++
– at –5°C	+++	+++	+++	+++	++	++
– at 40°C	+++	+++	+++	+	++	++
– at 45°C	+++	+++	+++	+	++	++

CLAIMS

1. Emulsifiers, which contain:
 - (a) polyolpoly-12-hydroxystearates and
 - (b) metallic soaps of hydroxycarboxylic acids.
2. Emulsifiers in accordance with Claim 1, characterized by the fact that they contain polyglyceryl poly-12-hydroxystearates as component (a).
3. Emulsifiers in accordance with Claim 1 or Claim 2, characterized by the fact that as component (a) they contain polyglyceryl poly-12-hydroxystearates whose polyglycerol component has a degree of self-condensation of 2-10 and the following composition:
 - glycerol: 5-30 wt.% [*Nota Bene: The specification gives 5-35 wt.% -- Tr. Ed.*];
 - diglycerols: 15-40 wt.%;
 - triglycerols: 10-30 wt.% [*Nota Bene: The specification gives 10-35 wt.% -- Tr. Ed.*];
 - tetraglycerols: 5-20 wt.%;
 - pentaglycerols: 2-10 wt.%; and
 - oligoglycerols: to 100 wt.%.
4. Emulsifiers in accordance with one or more of Claims 1 to 3, characterized by the fact that they contain magnesium, aluminum, or zinc salts of ricinoleic acid and/or 12-hydroxystearic acid as component (b).
5. Emulsifiers in accordance with one or more of Claims 1 to 4, characterized by the fact that they additionally contain alkyl and/or alkenyl oligoglycosides as component (c).
6. Emulsifiers in accordance with Claim 5, characterized by the fact that they contain alkyl and/or alkenyl oligoglycosides of formula (I)



where R¹ stands for an alkyl and/or alkenyl group with 4-22 carbon atoms, G is a sugar group with 5 or 6 carbon atoms, and p is a number from 1 to 10.

7. Emulsifiers in accordance with one or more of Claims 1 to 6, characterized by the fact that they contain:

- (a) 20-80 wt.% of polyolpoly-12-hydroxystearates;
- (b) 80-20 wt.% of metallic soaps of hydroxycarboxylic acids; and
- (c) 0-30 wt.% of alkyl and/or alkenyl oligoglycosides,

with the stipulation that the specified quantities are based on the solids content and add up to 100%.